

METHOD FOR POLYMERIZING POLYESTER**Publication number:** JP8301996**Publication date:** 1996-11-19**Inventor:** YAGI TOSHIYASU; YAMAMOTO MASAKI; MURAFUJI YOSHINORI**Applicant:** KANEBO LTD**Classification:****- international:** C08G63/16; C08G63/83; C08G63/85; C08G63/00;
(IPC1-7): C08G63/16; C08G63/83; C08G63/85**- European:****Application number:** JP19950129216 19950427**Priority number(s):** JP19950129216 19950427**Report a data error here****Abstract of JP8301996**

PURPOSE: To prepare a polymer having a good color tone by reducing the occurrence of a sublimate in the polymn. of a polyester contg. an adipic acid component or a 1,4-butanediol component as a main component or a comonomer. **CONSTITUTION:** Polymn. is conducted in the presence of potassium titanium oxalate as a polymn. catalyst. The amt. of the potassium titanium oxalate added is pref. 1 to 200ppm in terms of titanium atom based on the total amt. of the polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-301996

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/16	NNE		C 0 8 G 63/16	NNE
63/83			63/83	
63/85			63/85	

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-129216

(22)出願日 平成7年(1995)4月27日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 八木 敏安

山口県防府市鐘紡町4番1号

(72)発明者 山本 正樹

山口県防府市鐘紡町5番1-9号

(72)発明者 村藤 義則

山口県防府市鐘紡町大字大崎198番34号

(54)【発明の名称】 ポリエステルの重合方法

(57)【要約】

【目的】 アジピン酸成分及び1、4ブタンジオール成分を主成分または共重成分として含むポリエステルの重合反応における昇華物の発生を低減し、色調の良好なポリマーを得ること。

【構成】 重合触媒としてしゅう酸チタンカリウムを使用して重合する。好ましいしゅう酸チタンカリウムの添加量はチタン原子換算でポリマー全量に対して1~200ppmである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アジピン酸成分および1, 4-ブタンジオール成分を主鎖の全部又は一部に含むポリエステル重合反応において、重合触媒としてしゅう酸チタンカリウムを用いることを特徴とする重合方法。

【請求項2】 しゅう酸チタンカリウムの添加量がポリマーに対してチタン原子換算でポリマー全量に対して1 ppm以上200 ppm以下であるような請求項1に係るポリエステルの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は主成分又は共重成分として、アジピン酸成分及び1, 4-ブタンジオール成分を含むポリエステルの重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アジピン酸と1, 4-ブタンジオールの重縮合反応により、得られるポリブチレンアジペート樹脂は、低融点で結晶性であるため、単独でまたはポリビニルアルキルエーテルのごとき他の樹脂と混合して、成形可能なギブス材料として使用しうる。またポリブチレンテレフタレート（以下PBTと記す）樹脂に、アジピン酸を共重合した変性樹脂はガラス転移温度が低下するため、柔軟性に優れ各種フィルム、成型用途等に好適に用いうる。

【0003】 ポリブチレンアジペートの重合方法としては、PBTの重合方法と同様、テトラn-ブチルチタネート等の有機チタニウム触媒を用いる方法の他、有機チタニウム触媒と飽和脂肪酸カルボン酸の金属塩の存在下で、重縮合反応を行う方法が知られている（特開昭63-251424号公報）。またコハク酸とアジピン酸を酸成分とし1, 4-ブタンジオールをジオール成分とするポリエステルの重合において、有機チタニウム触媒を用いる方法が知られている（特開平5-70566号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし上記方法により重合した場合には、大量の昇華物が副生成物として発生するため、配管等に詰まりを生じ重合の妨げとなる。加えて副生成物の発生が、収率の低下にもつながる。上記昇華物はアジピン酸と1, 4-ブタンジオールが各一分子ずつ反応して生成した環状ジエステル化合物であり、その生成の機構は、重縮合反応ときわめて類似しているため、反応条件の変更のみで抑制することはきわめて困難であった。

【0005】 また、ブチレンアジペート成分を構成単位として持つ樹脂は有機チタニウム触媒を用いた場合色調が悪くなり、しばしば強い赤みや黄みを帯び、外観上の問題点となる。

【0006】

【発明を解決するための手段】 本発明者らは上記問題点

が、ポリエステル重縮合反応の際用いる有機チタン触媒として一般に用いられるテトラn-ブチルチタネートに替えて、しゅう酸チタンカリウムとすることにより解決されることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明はアジピン酸成分および1, 4-ブタンジオール成分を主鎖の全部又は一部に含むポリエステルの重合反応において、重合触媒としてしゅう酸チタンカリウムを用いることを特徴とする重合方法である。

【0007】 本発明におけるしゅう酸チタンカリウムの添加量は通常のテトラn-ブチルチタネートの添加量と同等、すなわちチタン原子換算でポリマー全量に対して重量比で1 ppm以上200 ppm以下が好適である。チタン化合物の添加量が1 ppm未満である場合は、重合反応速度がきわめて遅いため、十分な粘度のポリマーを得ることができず、200 ppmよりも多量である場合は、ポリマーの分解反応の速度もきわめて速くなるため色調の悪化がみられ、また昇華物の発生も促進されるため好ましくない。実際問題としてもチタン触媒は200 ppm以下で十分に効果を発揮するため、多量に用いる必要性も全くない。

【0008】 本発明における重合方法は、ジカルボン酸を原料とする直接重合法、ジカルボン酸の低級アルキルエステルを原料とするエステル交換法の、いずれを用いてもさしつかえない。また、反応をすみやかに行うために脂肪酸モノカルボン酸の金属塩を適宜加えても良い。添加する脂肪酸カルボン酸の金属化合物としては、特にカルシウム塩が好適であり、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム等が、好適に用いられる。

【0009】 重合反応の反応温度は、組成により差はあるが220℃以上250℃以下が好適である。220℃未満である場合は、反応速度の観点から好ましくなく、250℃より高い場合は、ポリマーの熱分解反応が速くなるため好ましくない。

【0010】 また、ポリマーの保存および使用時の重合度低下を抑制するため、ヒンダードフェノール等の化合物を併用しても、さしつかえない。

【0011】 また本発明は、ブチレンアジペート構成単位を主鎖に有するポリエステルの重合であれば、他の成分を共重成分として含有してもよい。また、1, 4-ブタンジオール及びアジピン酸が他のポリエステル樹脂の主鎖に共重成分として用いられていても良い。他の共重成分として具体的には、酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナメチレンジカルボン酸、ラウリン酸、ダイマー酸等の脂肪酸ジカルボン酸、ジオール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメ

チレングリコールなどの脂肪族ジオールが好適に用い
る。

【0012】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明
する。

【0013】実施例1

アジピン酸ジメチル87g (0.5mol)、1,4-
ブタンジオール63g (0.7mol)、およびしゅう
酸チタンカリウム22mg (チタン金属換算でポリマー
に対して30ppm)を1Lのガラス製反応容器に取っ
た(ポリマーの理論収量100g)。窒素雰囲気下23
0℃で3時間エステル交換反応を行い、生成するメタノ
ールを反応系外に除去して、低重合度ブチレンアジペ
ートを調製した。続いて45分で徐々に圧力を減じ、昇温
していき0.4mmHg、250℃とした。この条件で
2時間重縮合反応を行うことによりポリマーを得てこの
ポリマーの粘度を測定した。また減圧反応の際、真空ポン
プと反応容器の間にトラップを置き、減圧下での留出
物を集めた。この留出物を濾過して、固体成分のみを取
り、重量を測定した。

【0014】実施例2

しゅう酸チタンカリウム22mg (同30ppm)に加
えて、酢酸カルシウム44mg (カルシウム金属換算で
ポリマーに対して100ppm)添加する以外は実施例
1と全く同じ条件で重合反応を行い、同じように粘度測
定及び昇華物の重量の測定を行った。

【0015】実施例3

しゅう酸チタンカリウムの添加量を110mg (同15
0ppm)とする以外は実施例1と全く同じ条件で重合
反応を行い、同じように粘度測定及び昇華物の重量の測
定を行った。

【0016】比較例1

実施例1と同様の原料を用いしゅう酸チタンカリウム
のかわりにテトラn-ブチルチタネートを10mg (チ
タン金属換算でポリマーに対して15ppm)添加する
以外は実施例1と全く同じ条件で重合反応を行い、同じ
ように粘度測定および昇華物の重量の測定を行った。

【0017】比較例2

実施例2と同様の原料を用いしゅう酸チタンカリウム
のかわりにテトラn-ブチルチタネートを10mg (チ
タン金属換算でポリマーに対して15ppm)添加する
以外は実施例2と全く同じ条件で重合反応を行い、同じ
ように粘度測定および昇華物の重量の測定を行った。

【0018】比較例3

実施例2と同様の原料を用いしゅう酸チタンカリウム
のかわりにテトラn-ブチルチタネートを185mg (チ
タン金属換算でポリマーに対して250ppm)添加す
る以外は実施例2と全く同じ条件で重合反応を行い、同
じように粘度測定および昇華物の重量の測定を行った。
以上の結果をまとめて表1に示す。

【0019】実施例4

アジピン酸ジメチル73g (0.42mol)、テレフ
タル酸ジメチル190g (0.98mol)、1,4-
ブタンジオール176g (1.96mol)しゅう酸チ
タンカリウム66mg (チタン金属換算で、ポリマーに
対して30ppm)および酢酸カルシウム132mg
(カルシウム金属換算でポリマーに対して100pp
m)を1Lのガラス製容器に取った(ポリマーの理論収
量300g)。窒素雰囲気下230℃で3時間エステル
交換反応を行い、生成するメタノールを反応系外に除去
して、低重合度オリゴマーを調製した。続いて45分で
徐々に圧力を減じ、昇温していき0.4mmHg、25
0℃とした。この条件で2時間30分重縮合反応するこ
とによりポリマーを得てこのポリマーの粘度を測定し
た。また減圧反応の際、真空ポンプと反応容器の間にト
ラップを置き、減圧下での留出物を集めた。この留出物
を濾過して、固体成分のみを取り、重量を測定した。

【0020】実施例5

しゅう酸チタンカリウムを33mg (チタン金属換算で
ポリマーに対して15ppm)用いる以外は実施例4と
全く同じ条件で重合反応を行い、同じように粘度測定、
昇華物の重量の測定を行った。

【0021】比較例4

実施例4と同様の原料を用いしゅう酸チタンカリウム
のかわりにテトラn-ブチルチタネートを30mg (チ
タン金属換算でポリマーに対して15ppm)添加する
以外は実施例4と全く同じ条件で重合反応を行い、同じ
ように粘度測定、昇華物の重量の測定を行った。以上の
結果をまとめて表2に示す。

【0022】なお、各実施例、比較例で副生成物として
得られた固体成分はガスクロマトグラフィー、NMR、
マススペクトルにより、アジピン酸と1,4-ブタンジ
オールが1:1の割合で反応した環状ジエステル化合物
であることを確認した。

【0023】

【表1】

テストNo.	チタン触媒	酢酸カルシウム	相対粘度 η_r	昇華物量 (g)
実施例 1	K ₂ TiO _x 30ppm	—	1.78	0.20
実施例 2	K ₂ TiO _x 30ppm	100ppm	1.83	0.28
実施例 3	K ₂ TiO _x 150ppm	—	1.90	0.70
比較例 1	TBTi 15ppm	—	1.63	0.85
比較例 2	TBTi 15ppm	100ppm	1.66	1.06
比較例 3	K ₂ TiO _x 250ppm	100ppm	1.74	1.05

【0024】 (略号の説明)

K₂TiO_x しゅう酸チタンカリウム

TBTi テトラ-n-ブチルチタネート

20* 【0025】

【表2】

*

テストNo.	チタン触媒	酢酸カルシウム	相対粘度 η_r	昇華物量 g	カラー L a b
実施例 4	K ₂ TiO _x 30ppm	100ppm	2.31	1.21	79.2 1.2 20.9
実施例 5	K ₂ TiO _x 15ppm	100ppm	2.24	1.05	82.8 -2.2 15.1
比較例 4	TBTi 15ppm	100ppm	2.35	1.73	71.3 2.9 20.0

【0026】 (略号の説明)

K₂TiO_x しゅう酸チタンカリウム

TBTi テトラ-n-ブチルチタネート

【0027】 なお、実施例において粘度とカラーの測定は次の方法に依った。

(1) 相対粘度：フェノール／テトラクロロエタン＝1／1 (重量比) の混合溶媒中 20℃、濃度 1% にて測定した。

(2) カラー：スガ試験機株式会社製 SM カラーコンピュータ SM-4 を用いて測定した。

【0028】

【発明の効果】 本発明の重合方法により、ブチレンアジペートを構成成分として有するポリエステルの重合時に発生する副生成物を低減することができ、かつ色調が改善された樹脂を得ることができる。